

DOCKET NO.: 259205 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazushige OHNO, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/03601
INTERNATIONAL FILING DATE: March 25, 2003
FOR: FILTER FOR EXHAUST GAS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-084377	25 March 2002
Japan	2002-084378	25 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/03601. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori
Attorney of Record
Registration No. 47,301
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/508185

PCT/JP 03/03601

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月25日

出 願 番 号
Application Number:

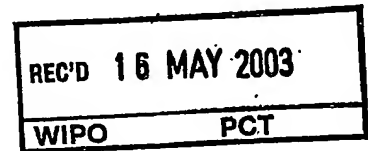
特願2002-084377

[ST.10/C]:

[JP 2002-084377]

出 願 人
Applicant(s):

イビデン株式会社

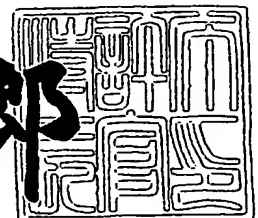


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出証番号 出証特2003-3031284

【書類名】 特許願

【整理番号】 14-016

【提出日】 平成14年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 大野 一茂

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 田岡 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用フィルタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、

前記多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、かつフィルタとしての熱伝導率が3～60W/mkの特性を示すものであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタ。

【請求項2】 前記触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも1種の酸化物系セラミックスからなることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項3】 前記触媒コート層は、前記酸化物系セラミックスよりも熱伝導率が高い、銅、金、銀およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属もしくはその合金、または窒化アルミ、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも1種のセラミックスを含んでなることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化用フィルタ

【請求項4】 前記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種が担持されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項5】 前記多孔質セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート(LAS)およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも1種のセラミックスから構成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用フィルタに関し、詳しくは、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化除去し、ならびに窒素

酸化物(NO_x)の還元除去を効率よく行うことができる排ガス浄化用フィルタを提案する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の台数は20世紀以降飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排気ガスの量も急激な増加の一途を辿っている。

特に、ディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、大気汚染を引き起こす原因となるため、世界の自然環境に深刻な影響を与えつつある。また、最近では排気ガス中の微粒子(ディーゼルバティキュレート)が、ときとしてアレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの研究結果もある。つまり、排気ガス中の微粒子を除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

【0003】

このような事情のもと、多様多種の排気ガス浄化装置が提案されている。一般的な排気ガス浄化装置は、エンジンの排気マニホールドに連結された排気管の途上にケーシングを設け、そのケーシング中に微細な孔を有する排ガス浄化用フィルタを配置した構造を有している。排ガス浄化用フィルタの形成材料としては、金属や合金のほか、セラミックがある。この種のセラミックからなる排ガス浄化用フィルタの代表例としては、耐熱性や機械的強度が高い、化学的に安定している等の利点があることから、多孔質炭化珪素焼結体を用いることが増えつつある。

このような排ガス浄化用フィルタでは、煤の捕集がある程度行われると、触媒等によって燃焼除去されるため、できるだけ熱の応答性を高くしたものが要求されている。

【0004】

そこで、発明者らは先に、多孔質組織を構成するセラミック結晶粒子の結合ネック部分を調整することによって、熱伝導率を改善した排ガス浄化用フィルタを提案した(特開2001-97777号参照)。

しかしながら、この当時から、排ガス浄化用フィルタのセル壁の表面には、白

金族元素や、その他の金属元素及び酸化物等からなる触媒や、触媒コート層が担持されているため、該セル壁表面の開放気孔が封塞されるために、圧力損失が大きくなるという問題があった。

【0005】

発明者らは上記問題点を克服するために、多孔質セラミック担体のセル壁を形成するセラミック粒子の表面上に、それぞれ個別に触媒や触媒コート層を均一に担持させることで、圧力損失を低下させることができる排ガス浄化用フィルタを提案した（特開2001-314764号参照）。

【0006】

ところが、このような排ガス浄化フィルタの場合は、触媒の担持によって燃焼を図るためには、触媒や触媒コート層の層厚を大きくする必要があるが、触媒や触媒コート層の層厚を大きくすると、排ガス浄化用フィルタセル壁の気孔径や気孔率が実質的に減少し、その結果として圧力損失の大きい排ガス浄化フィルタになってしまうという問題があった。

これに対して従来、気孔径や気孔率をあらかじめ高く設定した多孔質セラミック担体とすることで、触媒や触媒コート層の層厚が増大しても、圧力損失を低く抑えることができる触媒付き排ガス浄化用フィルタが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記の触媒付き排ガス浄化用フィルタについては、セラミックの密度が減少するために、各セラミック粒子を接合しているネックの割合が減少し、触媒を活性化するのに十分な熱を全体に均一に与えることができないという問題があった。

【0008】

また、前記触媒コート層には、触媒を担持するために、比表面積の大きな低密度のセラミックが使われており、触媒担体を構成するセラミックよりも熱伝導性が低いものとなっている。従って、このような触媒コート層の割合が増加すると、触媒を活性化するのに十分な熱を担体全体に与えることができないという問題も見られた。

【0009】

そこで、本発明は、従来の触媒付き排ガス浄化用フィルタが抱える上述した問題点に鑑みて開発されたものであり、その目的とするところは、触媒担体を構成するセラミックスの粒子径や、ネックの数を問題にすることなく、セラミック担体の高気孔率を維持できると共に、触媒コート層や触媒を担持させた後に高い熱伝導性を示す排ガス浄化用フィルタを提供することにある。

特に、本発明者らは、高気孔率にもかかわらず高熱伝導率を示す排ガス浄化用フィルタの望ましい構造を提案することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的の実現に向け、さらに研究を続けた結果、発明者らは、触媒コート層に熱伝導率の高い金属やセラミックス等の高熱伝導物質を多く含有させることによって、触媒コート層の熱伝導性を向上させた場合には、フィルタ全体としての熱伝導性を阻害することなく、担体の気孔率を大きくできることを知見し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、前記多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、かつフィルタとしての熱伝導率が3～60W/mkの特性を示すものであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタである。

【0012】

上記排ガス浄化用フィルタにおいて、触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも1種の酸化物系セラミックスからなることが望ましい。

また酸化物系セラミックスに加えて、それよりも熱伝導率が高い、銅、金、銀、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属もしくはその合金、または窒化アルミ、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも1種のセラミックスを含んでなることが好ましい。

【0013】

さらに、上記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種が担持されていることが望ましい。

【0014】

上記多孔質セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも1種のセラミックスから構成されることが望ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタは、多孔質セラミック担体と、この担体、とくにそのセル壁を形造る構成セラミック粒子それぞれの表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層とからなるものにおいて、その触媒コート層中に高熱伝導性の物質を含有させることで、フィルタとしての高い熱伝導性を維持すると共に、前記多孔質セラミック担体の気孔率を大きくして、圧力損失の低下を阻止した点の構成に特徴を有するものである。すなわち、前記多孔質セラミック担体の気孔率を40～80%とすると共に、フィルタとしての熱伝導率を3～60W/mkを維持してなるものを提案する。

【0016】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの担体として用いられる多孔質セラミックとしては、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート (LAS) およびリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも1種のセラミックスを用いることができ、特に、熱伝導率が比較的に高いという観点から、炭化珪素（以下、「SiC」と言う）を用いることが好適である。

【0017】

また、上記触媒コート層は、特に限定されないが、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれる少なくとも1種の酸化物系セラミックスからな

ることが望ましい。

【0018】

上記酸化物系セラミックスのうち、特に、比表面積の大きいアルミナが好適である。その理由としては、前記担体のセル壁を構成している各セラミック粒子の表面を被覆するものとしては、高熱伝導物質との熱的結合に優れ、かつ、比表面積の大きいものであれば、担持量を増加させることができ、耐久性をも工場させることができるからである。

【0019】

また、上記触媒コート層は、ゾルゲル法や、できるだけ細かく粉碎した酸化物を含んだスラリーを用いて被覆することによって形成することが好ましい。なぜなら、セル壁を構成するセラミックス粒子各々の表面に、個別にコートできるからである。

【0020】

上記触媒コート層中には、前記酸化物系セラミックに比して相対的に熱伝導率の高い物質（以下、単に「高熱伝導物質」と言う）が含有されることが望ましい。

たとえば、こうした高熱伝導物質としては、アルミナ等の触媒コート層のマトリックスを構成する酸化物系セラミックスよりも熱伝導率が高い物質、すなわち、銅、金、銀およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属もしくはその合金、または窒化アルミ、炭化珪素および窒化珪素から選ばれる少なくとも1種のセラミックスを用いることが望ましい。

【0021】

また、上記多孔質セラミックと同じ物質であるが、緻密化されて、熱伝導率が比較的高くなったセラミックス、たとえば、炭化珪素、コーディエライト、ムライト等や、多孔質セラミックよりも高い熱伝導率を有する金属、たとえば、鉄、クロム、ニッケル、アルミニウム等、もしくはその合金を使用することもできる。

【0022】

上記触媒コート層上に担持される触媒については、特に限定されないが、通常

使用されている貴金属（Pt/Rh系、Pt/Rh/Pd系などの二元系、三元系合金等）の他、希土類酸化物（セリア、ランタナ等）、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（Ca、Ba、Sr等）を用いることができる。

【0023】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタは、その担体を、例えば多孔質セラミック焼結体にてセル壁を形造り、そのセル壁の表面、とくに各セラミック粒子表面のそれぞれに、高熱伝導性物質を含んでなる触媒コート層を、所定の厚みで個別に被覆し、そして、この触媒コート層に触媒活性成分（以下、単に「活性成分」という）を担持させることによって形成することが望ましい。

【0024】

上記多孔質セラミック担体は、たとえば、原料セラミックス粉末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水（場合によっては、造孔材）を配合して混練した後、押出し成形し、所定の貫通孔の一端部を目封止し、残りの貫通孔の他端部を目封止したのち150～200℃で乾燥、300～500℃で脱脂した後、1000～2300℃、1～10時間にわたって焼結したものを、図1に示すようなウォールフローハニカム型フィルタとして形成されたものが用いられる。

【0025】

上記担体（フィルタ）100は、複数の貫通孔101（セル）がその軸線方向に沿って規則的に形成された断面略正形状をなすセラミック焼結体で構成される。

前記セルは、セル壁102によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端面側においては封止体104により封止されており、該当するセル101の他方の端面は開放され、全体としては各端面とも解放部と封止部とがそれぞれ市松模様状を呈するように配置されている。

【0026】

なお、前記セル101の密度は200～350個／平方インチであることが好ましい。即ち、多数あるセル101のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セル101を隔てるセル壁102の厚さは0.4mm前後に設定されている。

【0027】

上記セル密度が200 ～350 個／平方インチの範囲としたことの理由は、200 個／平方インチよりも小さいと、フィルタの濾過面積が低く、スス捕集量に対して、セル壁102が厚くなり、圧力損失が高くなる。また、350 個／平方インチより高いと、生産が困難となるからである。

【0028】

このように、セラミック焼結体からなる担体100は、多孔質のセル壁102によって仕切られた構造を有するものであって、その多孔質セル壁102の気孔径は、水銀圧入法、走査型電子顕微鏡（SEM）等によって測定され、その気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲内にあり、水銀圧入法で測定した場合には、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が0.40以下であるものが好ましい。

【0029】

上記多孔質セル壁102の気孔径の平均値が上記範囲内にある場合には、触媒コート層を形成した後に、微細なパティキュレートの捕集にも好適であるからである。即ち、セル壁102の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパティキュレートを確実に捕集することができる。一方、このセル壁102の気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ 未満だと、内壁を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こす恐れがあり、また、気孔径の平均値が $40\mu\text{m}$ を超えると、微細なパティキュレートを効率よく捕集することができなくなるからである。

【0030】

そして本発明において、最も重要なことは、このセル壁102の気孔率は、水銀圧入法、アルキメデス法等によって、40～80%、好ましくは40～70%、さらに好ましくは40～60%とすることにある。その理由は、セル壁、即ち前記多孔質セラミック担体の気孔率が40%以下だと、担体が緻密化しすぎて、担体を形成する粒子のネックに触媒コート層が凝集することがほとんどなくなり、触媒コート層に高熱伝導物質を含有させた効果が出ないからである。一方、この気孔率が80%以上になると、フィルタとしての熱伝導性が低すぎて、たとえ、触媒コート層に多量の高熱伝導物質を含有させたとしても、全体として低熱伝導のフィルタとなるか

らである。

【0031】

本発明において、次に重要なことは、上述した高気孔率の下でもなおフィルタが高い熱伝導率を持つことにある。すなわち、セル（フィルタ）の熱伝導率が、JIS R1611に準じるレーザーフラッシュ法による試験を行ったときに、3～60W/mk、好ましくは3～50W/mk、さらに好ましくは10～50W/mkを示すことである。その理由は、フィルタの熱伝導率が3W/mk以下になると、このフィルタをエンジンに取り付けた場合に、フィルタ全体の熱応答性が悪くなり、煤の燃え残りが生じて、その箇所からフィルタの破壊につながる可能性があるからである。一方、フィルタの熱伝導率が60W/mk以上になると、熱の拡散が早すぎて、高温の排ガスを導入しても、フィルタがなかなか温まらなくなるからである。

【0032】

以下、多孔質セラミック担体として炭化珪素(SiC)を用い、触媒コート層としては、セラミック担体上に形成されるアルミナ薄膜およびそのアルミナ薄膜に含有される高熱伝導性物質として銅を用い、触媒として白金、助触媒としてセリウム、NO_x吸蔵触媒としてカリウムをそれぞれ用いて排ガス浄化用フィルタを製造する工程について、具体例に説明する。

【0033】

(1) 多孔質セラミック担体への触媒コート層の被覆

(a) 溶液含浸工程

この工程は、多孔質セラミック担体のセル壁を構成する各SiCセラミック粒子の表面にそれぞれ、アルミニウム、高熱伝導性物質、希土類元素を含有する金属化合物の溶液、例えば、硝酸アルミニウム－硝酸銅－硝酸セリウムの混合水溶液などを用いて、ゾル－ゲル法により塗布、含浸させることにより、担体表面に高熱伝導性物質および希土類酸化物を含有するアルミナの触媒コート層を形成するための処理である。

【0034】

上記混合水溶液のうち、アルミニウム含有化合物の溶液については、出発材料の金属化合物としては、金属無機化合物と金属有機化合物とが用いられる。たと

例えば、金属無機化合物としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al などが用いられる。それらのなかでも、特に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。

また、金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートがある。具体例としては $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ などがある。

【0035】

一方、上記混合水溶液のうち、銅含有化合物の溶液については、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 などが用いられ、セリウム含有化合物の溶液については、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ などが用いられる。

【0036】

上記混合溶液の溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどから上記の金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。

また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸を加えることもある。

【0037】

本発明において、好ましい上記金属化合物の例としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができる。これらは比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液の作製が容易であるからである。また、好ましい溶媒の例としては、1,3ブタンジオールが好適である。その第1の理由は、粘度が適当であり、ゲル状態で SiC 粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成しやすいからである。

【0038】

上記金属化合物である $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50mass%であることが望ましい

。その理由としては、10mass%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、50mass%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

【0039】

上記金属化合物の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ との配合割合は、10:2とすることが好ましい。その理由は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をリッチにすることにより、焼成後の CeO_2 粒子の分散度を向上できるからである。

【0040】

また、上記金属化合物の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ との配合割合は、 CuO の担持量によって、調整することが望ましい。上記金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130℃が望ましい。その理由は、50℃未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方130℃より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。また、含浸溶液の攪拌時間は1～9時間が望ましい。その理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

【0041】

上記のようにして調整した金属化合物の溶液は、セル壁内の各セラミック粒子間の空隙である総ての気孔内に行き渡らせて浸入させるようにすることが好ましい。そのためには、例えば、容器内に触媒担体（フィルタ）を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが好ましい。

【0042】

この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。このような装置を用いると、セル壁内の気孔中の空気を排出することができ、ひいては各セラミック粒子の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなく行き渡らせることができる。なお、高熱伝導物質として、セラミックスを使用した場合は、そのセラミックスを、数 μm 程度の粒径となるまで粉碎し、上記アルミナーシリカ溶液に粉碎セラミックスを攪拌混合してスラリーとして、均一な膜となるように行き渡らせればよい。

【0043】

(b) 乾燥工程

この工程は、 NO_2 などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化してセラミック粒子表面に固定すると同時に、余分の溶液を除去する処理であり、 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ の温度で2時間程度の加熱を行う。その理由は、加熱温度が 120°C よりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方 170°C よりも高いとゲル化した膜厚が不均一になるからである。

【0044】

(c) 焼成工程

この工程は、残留成分を除去して、アモルファスのアルミナ薄膜を形成するための仮焼成の処理であり、 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で5～20時間の加熱を行うことが望ましい。その理由は、仮焼成の温度が 300°C より低いと残留有機物を除去し難く、一方 1000°C より高いと Al_2O_3 がアモルファス状でなくなり結晶化し、表面積が低下する傾向にあるからである。

【0045】

(2) 触媒活性成分の担持

(a) 溶液調整工程

SiC セラミック担体の表面に、上記高熱伝導物質および希土類酸化物含有のアルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層表面に触媒活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてのカリウムを担持する。このとき、活性成分として、白金以外の、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含有させるようにしてもよい。

【0046】

これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属が NO_x を吸蔵するに先立って、排ガス中の NO と O_2 とを反応させて NO_2 を発生させたり、一旦吸蔵された NO_x が放出された際に、その NO_x を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。

【0047】

また、 NO_x 吸蔵成分として触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類も、特に制限はなく、例えばアルカリ金属としてはリチウム、ナ

トリウム、カリウム、セシウム、アルカリ土類金属としてはカルシウム、バリウム、ストロンチウムなどが挙げられるが、中でもより珪素と反応性の高いアルカリ金属、特にカリウムをNO_x吸蔵成分に用いた場合に、本発明は最も効果的である。

【0048】

この場合、触媒活性成分の担持量は、白金、カリウム等を含む水溶液を担体の吸水量だけ滴下して含浸させ、表面がわずかに濡れ始める状態になるようにして決定する。SiCセラミック担体が保持する吸水量というのは、乾燥担体の吸水量測定値を22.46 mass%とし、この担体の質量が110 g、容積が0.163 l を有するものであれば、この担体は24.7 g/lの水を吸水する。

【0049】

ここで、白金の出発物質としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、Pt濃度4.53 mass%) を使用し、カリウムの出発物質としては、例えば硝酸カリウム (KNO_3) 水溶液を上記白金硝酸溶液と混合して使用する。

【0050】

たとえば、所定の量1.7g/l の白金を担持させるためには、担体に $1.7(\text{g/l}) \times 0.163(\text{l}) = 0.272 \text{ g}$ の白金を担持し、カリウムを0.2mol/l担持させるためには、担体に $0.2 (\text{mol/l}) \times 0.163(\text{l}) = 0.0326 \text{ mol}$ のカリウムを担持すればよいので、 KNO_3 と蒸留水によりジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53 %)を希釈する。

【0051】

すなわち、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53 mass%) / (KNO_3 と蒸留水) の重量比率X (%) は、 $X = 0.272(\text{Pt量g}) / 24.7 (\text{含水量g}) / 4.53(\text{Pt濃度mass\%})$ で計算され、24.8mass%となる。但し、このとき KNO_3 が0.0326molとなるように、蒸留水により硝酸溶液(KNO_3 濃度99%)を希釈させておく。

【0052】

(b) 液含浸工程

上記のようにして調整した所定量のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を、上

記担体の両端面にピペットにて定間隔に滴下する。例えば、片面に40～80滴ずつ定間隔に滴下し、SiCセラミック担体を覆うアルミナ担持膜表面に白金を均一に分散固定化させる。

【0053】

(c) 乾燥、焼成工程

水溶液の滴下が終わった担体は、110℃－2時間程度の条件下で乾燥させ水分を除去した後、デシケータの中に移し約1時間放置して、電子天秤などを用いて付着量を測定する。次いで、N₂雰囲気中で、約500℃－1時間程度の条件の下で焼成を行って白金およびカリウムの金属化を図る。

【0054】

【実施例】

(実施例1)

この実施例は、気孔率の異なる多孔質セラミック担体(SiC)の表面に、高熱伝導物質としてCuを含有したアルミナコート層を被覆形成してなる排ガス浄化フィルタの熱伝導率を、レーザーフラッシュ法によって測定したものである。

【0055】

まず、多孔質セラミック担体は、表1に示すように、10μm程度の平均粒子径を有するSiC粉末70重量部に、0.5μm程度の平均粒子径を有するSiC粉末約30重量部を配合したものに、さらに、造孔材として10μmの程度の平均粒子径を有するアクリル樹脂、成形助剤としてのメチルセルロース、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液のそれぞれを、セラミック粉末100重量部に対して約0～23重量部、6～40重量部、16～36重量部で配合したものを原料とした。

【0056】

【表 1】

担体	粉体a		粉体b		造孔材		成形助剤	分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔率
	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合					
A1	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	3%	10%	18%	2200 $^{\circ}$ C	6hr	40%
A2	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	16%	17%	25%	2200 $^{\circ}$ C	6hr	60%
A3	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	20%	25%	33%	2200 $^{\circ}$ C	6hr	80%
B1	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	0%	6%	16%	2200 $^{\circ}$ C	6hr	35%
B2	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%	10 μ m	23%	40%	36%	2200 $^{\circ}$ C	6hr	85%

【0057】

このような配合原料を混練して杯土としたのち、押し出し成形によってハニカム状に成形してから、前記セル101の一部を市松模様状に封止する。

次いで、その成形体を450 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥脱脂した後、アルゴン雰囲気下で2200

で、6時間にわたって焼成することにより、セル壁0.3mm、セル密度200個／平方インチ、気孔率35～85%の多孔質セラミック担体を製造した。

なお、気孔率が40%、60%、80%のセラミック担体をそれぞれA1、A2、A3とし、気孔率が35%、85%のセラミック担体をB1、B2とした。

【0058】

これらの多孔質セラミック担体A1、A2、A3、B1、B2の熱伝導率を、JIS R1611に準じたレーザーフラッシュ法によって算出した結果を、図2において●印で示す。

この試験結果から分かるように、多孔質セラミック担体の気孔率が高くなるにつれて、僅かではあるが明らかに熱伝導率が下がっていくことが確認できた。

【0059】

次いで、表2に示すような種々の濃度の硝酸アルミニウム－硝酸銅－硝酸セリウムの混合水溶液C1～C5を作製し、それらをゾル－ゲル法により、多孔質セラミック担体A1、A2、A3、B1、B2にそれぞれ含浸させ、高熱伝導性物質としての銅および希土類酸化物としてセリアを含有したアルミナコート層をセラミック担体の表面に形成し、その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を1.7g/l、NO_x吸蔵触媒としてカリウムを0.2mol/l担持させてなる排ガス浄化フィルタを作製し、それらの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定したものである。

なお、銅の含有量が10g/l、20g/l、0g/l、50g/l、60g/l（混合水溶液C1、C2、C3、C4、C5を用いる）であるような各フィルタの熱伝導率は、図2において、□印、○印、■印、×印、※印でそれぞれ示す。

【0060】

【表 2】

混合溶液	Al(NO ₃) ₃	Cu(NO ₃) ₃	Ce(NO ₃) ₃	アルミナ量	銅量	セリア量	白金量	カリウム量
C1	40mass%	40mass%	8mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C2	40mass%	80mass%	8mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C3	40mass%	0mass%	8mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C4	40mass%	200mass%	8mass%	10g/L	50g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L
C5	40mass%	240mass%	8mass%	10g/L	60g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L

【0061】

これらの排ガス浄化用フィルタの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定した結果を、表 3 および図 2 に示す。

この測定結果から分かるように、40%、60%、80%の高い気孔率を有する多孔質セラミック担体 A 1, A 2, A 3 を用いたフィルタでも、その上に形成されるアルミナコート層中の高熱伝導性物質としての銅の含有量を増やすことによって、フィルタの熱伝導性を向上させることができることが確認された。

【0062】

【表3】

担体(気孔率%)	熱伝導率(W/m・K)					
	コート無し	銅(10g/L)	銅(20g/L)	銅(30g/L)	銅(50g/L)	銅(60g/L)
B1(35)	5	37	62	18	85	100
A1(40)	3	35	60	15	80	95
A2(60)	2.5	13	30	8	60	80
A3(80)	1.5	5	12	3	30	60
B2(85)	1	3	5	2	15	40

【0063】

(実施例2)

この実施例は、高熱伝導性を付与された各フィルタの集合体についての作用・効果を確認するために、実際のディーゼルエンジンの排気管内にフィルタ集合体を搭載し、その中央部と周辺部における温度差(最高温度差)および中央部における最高温度を測定したものである。

【0064】

まず、混合水溶液 C 4、C 2、C 1 を用いて、気孔率 60% であるセラミック担体 A 2 に対して、それぞれ銅の含有量が 50g/l、20g/l、10g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金を 1.7g/l、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを 0.2mol/l 担持させてなるフィルタ（実施例 2-1、2-2、2-3）と、気孔率 60% であるセラミック担体 A 2 に対して、アルミナコート層を形成しないフィルタ（比較例 2-1）と、気孔率 60% のセラミック担体 A 2 に対して、混合水溶液 C 5 を用いて銅の含有量が 60g/l であるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ（比較例 2-2）を作製する。

【 0 0 6 5 】

次いで、各実施例 2-1、2-2、2-3、比較例 2-1、2-2 により作製した各フィルタ 100 をそれぞれ 16 本用意し、厚さ 1mm のセラミックペースト 110 で接着し、150℃ で 1 時間乾燥させた後、図 3 に示すように、外径を 144mm となるように円柱状に切断し、外周面を同じセラミックペースト 120 で 1mm の厚みで塗布し、150℃ で 1 時間乾燥させて、これらの集合体 200 としての排ガス浄化用フィルタを作製した。

なお、ここで、セラミックペーストは、シリカーアルミナファイバを 35wt%、シリカゾルを 8wt%、カルボキシメチルセルロースを 2wt%、SiC（平均粒子径 0.5 μ m）を 55wt% に対して水を 10% 入れて、よく混合したものを用了。

【 0 0 6 6 】

そして、各排ガス浄化フィルタ 200 を、図 4 に示すような一般的な、排気量 2 リットルのエンジン 10 の排気マニホールド 15 に連結された排気管 16 の途上に設けたケーシング 18 内に設置し、3000rpm 無負荷状態で、480℃ の排ガスを導入して、その中央部と周辺部における温度差（最高温度差）と、中央部の最高温度とを測定した。その測定結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

	熱伝導率	最高温度	温度差
実施例3-1	60w/mK	500℃	15℃
実施例3-2	30w/mK	540℃	20℃
実施例3-3	12w/mK	550℃	25℃
比較例3-1	2.5w/mK	600℃	50℃
比較例3-2	80w/mK	400℃	5℃

【0068】

この測定結果から分かるように、触媒コート層に高熱導電物質として銅を含有させてなる実施例2-1～2-3によるフィルタを集合させて得られる排ガス浄化フィルタは、その各フィルタを構成する多孔質セラミック担体の気孔率が60%という高い値であるにもかかわらず、各フィルタの熱伝導性が、触媒コート層を形成しない比較例2-1によるフィルタに比して大幅に向上したため、各フィルタの集合体からなる排ガス浄化フィルタにおいては、その中央部における最高温度が500～550℃であり、比較例2-1に比してやや低いものの、中央部と周辺部における温度差が15～25℃であり、比較例2-1の50℃に比して大幅に小さい。

また、触媒コート層に銅を多量に含有させてなる比較例2-2によるフィルタの集合体では、中央部と周辺部における温度差が5℃で実施例2-1～2-3に比してかなり小さいが、中央部における最高温度が400℃であり、すすを十分に燃焼させることはできない。

【0069】

したがって、上記実施形態によれば、各セラミックス担体が高気孔率であるにもかかわらず、触媒コート層に高熱導電物質として銅を含有させることによって、フィルタ全体としての熱伝導率を高くすることができるので、触媒活性に十分な熱をフィルタ全体に与え、かつフィルタ全体を均一に燃焼させることができる。また、燃焼時に熱を後方に素早く伝播できるので、最高温度が抑えられ、その結果、触媒がシンタリングしにくくなる。したがって、捕集再生の試験を繰り返しても、燃え残りが生じないために、全体として、耐久性を優れたフィルタを得ることができる。

【0070】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、触媒を担持するセラミックス担体が高気孔率であるにも関わらず、触媒コート層の熱伝導率を高くすることができるので、煤の堆積時における圧力損失が小さく、しかも熱応答性が高く、耐久性に優れた排ガス浄化用フィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

一般的な排ガス浄化用フィルタを説明するための概略図である。

【図 2】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

【図 3】

排ガス浄化用フィルタの集合体を示す概略図である。

【図 4】

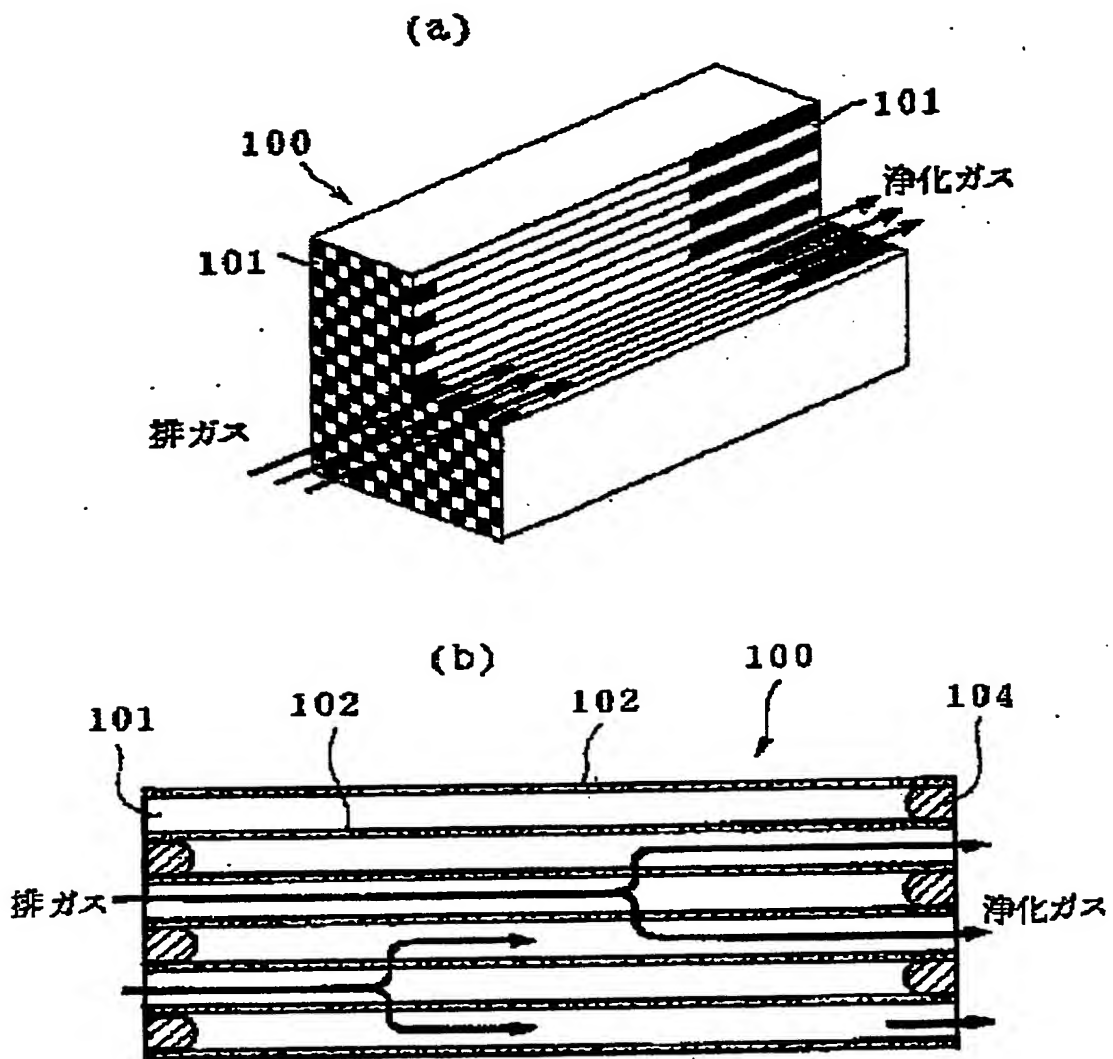
図 3 に示す排ガス浄化用フィルタの集合体をエンジンに設置したときの概略図である。

【符号の説明】

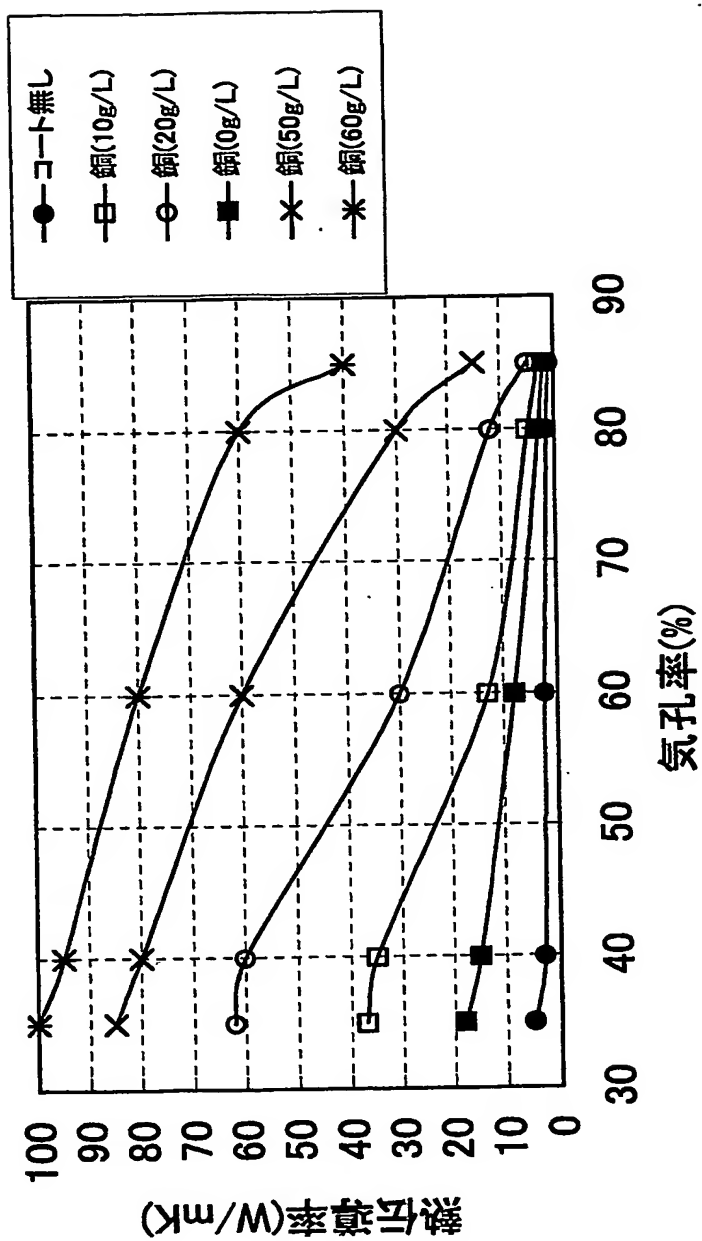
- 1 0 0 排ガス浄化用フィルタ
- 1 0 1 セル
- 1 0 2 セル壁
- 2 0 0 フィルタ集合体

【書類名】 図面

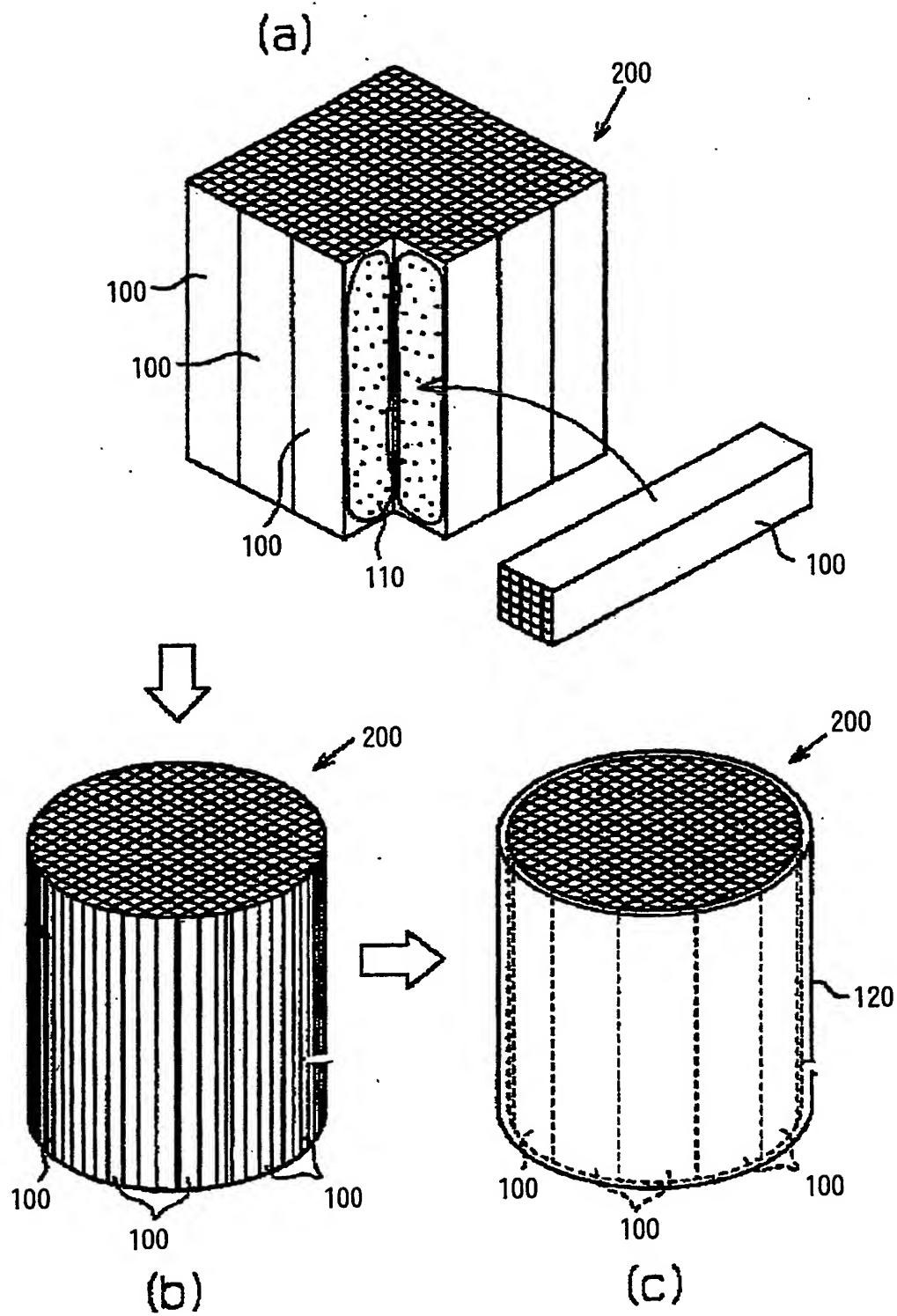
【図 1】



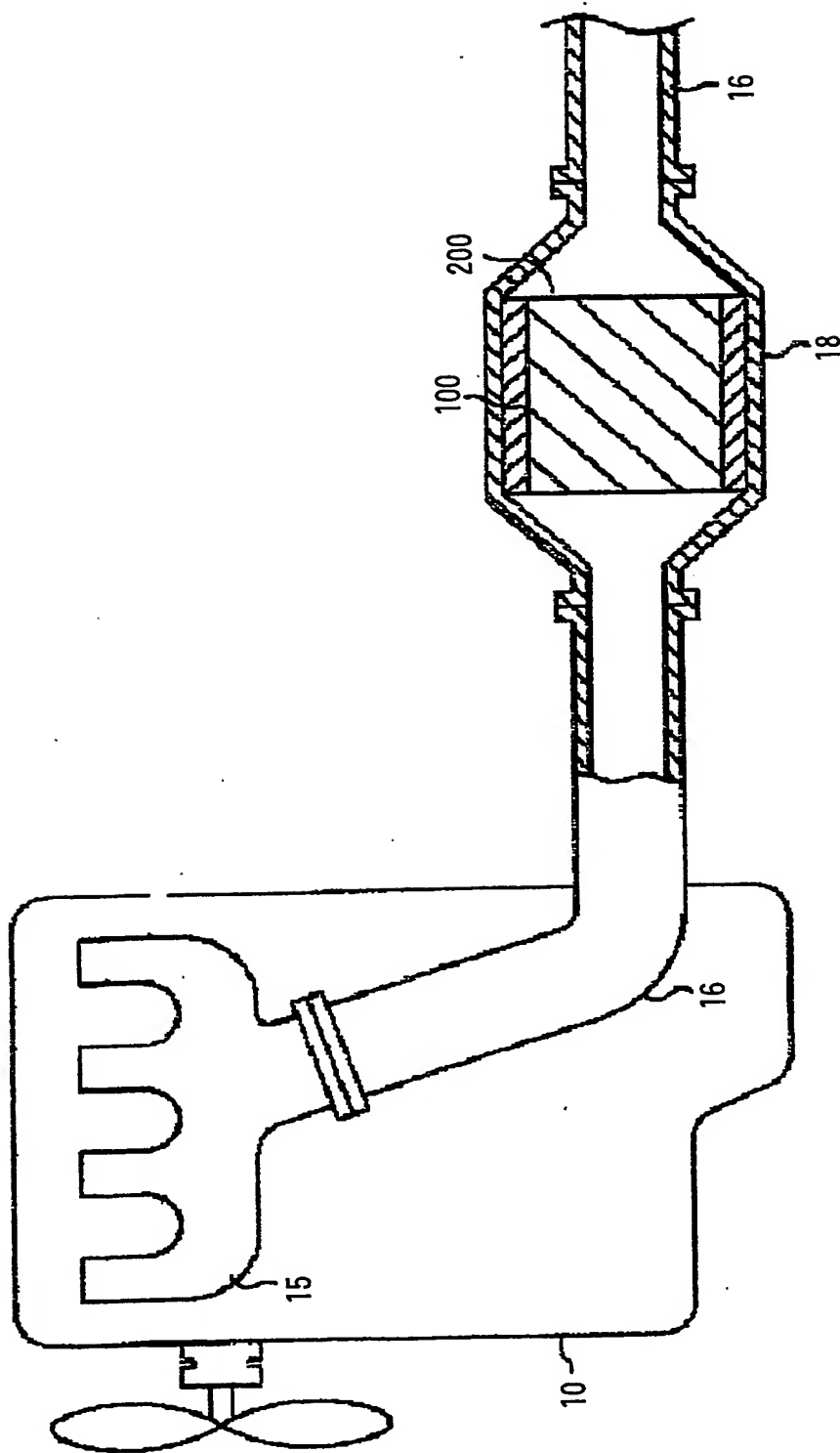
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気孔率が比較的高いにもかかわらず、熱伝導性に優れた排ガス浄化用フィルタを提供すること。

【解決手段】 排ガス浄化用フィルタは、多孔質セラミック担体の表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層を設けてなり、多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、かつフィルタとしての熱伝導率が3～60W/mkの特性を示すものであることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名

イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.